

PCT/JP2004/012764

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

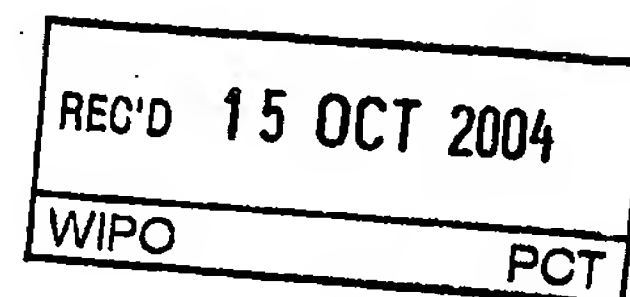
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月29日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-306103  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2003-306103]

出願人 独立行政法人物質・材料研究機構  
Applicant(s):

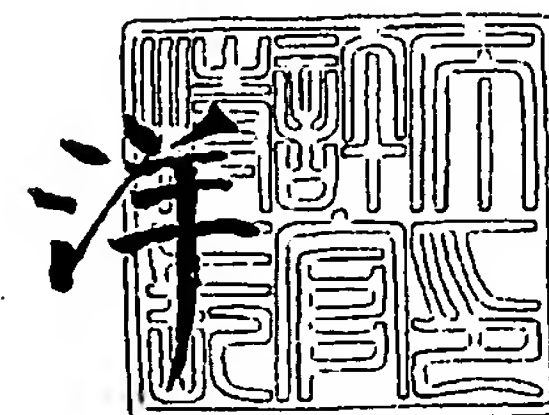


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3087557

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-MS-111  
【提出日】 平成15年 8月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C21D 6/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
                            究機構内  
    【氏名】 大場 敏夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
                            究機構内  
    【氏名】 澤田 浩太  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
                            究機構内  
    【氏名】 木村 一弘  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
                            究機構内  
    【氏名】 岡田 浩一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
                            究機構内  
    【氏名】 阿部 富士雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301023238  
    【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
    【代表者】 岸 輝雄  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

C r を 8 重量 % 以上含有し、焼戻しマルテンサイト組織を有するフェライト鋼であって、5 0 0 ℃ を超える高温域において使用可能であることを特徴とする高温ボルト材。

【請求項 2】

請求項 1 の高温ボルト材の製造方法であって、C r を 8 重量 % 以上含有する鋼材を 1 0 0 0 ℃ 以上の温度にて焼入れ、または焼ならしを行い、次いで 7 3 0 ℃ 以上の温度において焼戻しを行うことを特徴とする高温ボルト材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】高温ボルト材

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、高温での耐応力緩和特性に優れたフェライト系高温ボルト材に関するものであり、耐応力緩和特性を向上させるための熱処理方法とそれにより製作されたフェライト系高温ボルト材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

火力発電用蒸気タービンプラントに用いられるボルト材としては、主に低温域（500℃以下）で使用される12Cr鋼や高温域で使用されるNi基超合金がある。低温域用の12Cr鋼は応力緩和が大きくなるため、500℃以上の温度での使用は困難であり、500℃を超える高温ではNi基超合金が用いられている。

【0003】

しかし、タービンケーシングはフェライト鋼で製作されるため、ケーシングとボルトの熱膨脹率が異なり、設計が複雑かつ困難である。高温で使用可能なフェライト系高温ボルト材を実用化することができれば、熱膨脹率の違いを考慮する必要がなくなり、蒸気タービンの設計を容易にするとともに、構造を簡素化することが可能となる。

【0004】

また、Ni基超合金の場合にはどうしても高価となり、その製造、加工は必ずしも容易ではない。このため、500℃以上の高温域でも使用可能な鋼材の実現が望まれている。

【0005】

実際、フェライト鋼の価格はNi基超合金の10分の1以下である。しかも、たとえばフェライト鋼を高温ボルト材に採用することができれば、前記のようにタービンの設計が容易になり、構造も簡素化する。発電のエネルギー効率向上の観点から、蒸気温度は年々上昇する傾向にあり、高温で使用可能なボルト材の需要は高い。したがって、高温で使用可能フェライト系高温ボルト材の必要性は極高く、その経済的効果も多大である。

【0006】

そこで、この出願の発明者らは、従来の12Cr鋼のボルト材について詳細に検討を行ってきた。そして従来技術については以下のことが把握される。

【0007】

12Cr系高温ボルト材の規格（非特許文献1および2）では、焼戻し熱処理の条件として、最低温度（593℃あるいは620℃）のみが規定されている。しかし、耐力等の強度特性を維持する観点から、焼戻し熱処理は一般に700℃以下の温度（非特許文献3）で行われている。

【0008】

これに対して、火力発電ボイラー用材料は、長時間の組織安定性を考慮して、ボルト材よりも高い、730℃以上で焼戻し熱処理が行われる。730℃以上の高温で焼戻しを行うと、数十時間程度の短時間での応力緩和が大きく、従来の12Cr高温ボルト材よりも残留応力は小さい。しかし、組織安定性が高いため、数百時間を超える長時間では応力緩和の程度が減少し、従来の12Cr高温ボルト材よりも高い残留応力を長時間安定に示す。

【0009】

また、Ni基超合金について改良の検討が加えられており、たとえばCr18～21%、Ti1.3～1.8%、Al0.7～1.3%を含有するNi基超合金からなる高温ボルト材も提案されている（特許文献1）。しかし、このものは超合金であって、より安価に高温特性に優れた鋼を実現するものではない。

【非特許文献1】ASTMA 193/A 193M-98a, Grade B6, B6X

【非特許文献2】ASTMA 437/A 437M-99, Grade B4B, B4C

【非特許文献3】H.Schaff, Performance of Bolting Materials in High

Temperature Plant Applications, p.410.

【特許文献1】特許第3281685号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

この出願の発明は、以上のような背景を踏まえてなされたものであって、500℃以上の高温域においても使用することができる、耐応力緩和特性に優れたフェライト鋼高温ボルト材とその製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、Crを8重量%以上含有し、焼戻しマルテンサイト組織を有するフェライト鋼であって、500℃を超える高温域において使用可能であることを特徴とする高温ボルト材を提供し、第2には、上記の高温ボルト材の製造方法であって、Crを8重量%以上含有する鋼材を1000℃以上の温度にて焼入れ、または焼ならしを行い、次いで730℃以上の温度において焼戻しを行うことを特徴とする高温ボルト材の製造方法を提供する。

【0012】

以上のとおりこの出願の発明の高温ボルト材は、500℃を超える高温域においても使用可能をボルト材であるとの意味から「高温ボルト材」と称されているものである。

【発明の効果】

【0013】

この出願の発明によって、従来の技術からは予見、予期することのできないボルト材として、500℃以上の高温域においても使用することができる。耐応力緩和特性に優れたフェライト鋼高温ボルト材とその製造方法が提供される。

【0014】

現状のフェライト系高温ボルト材は、高温での耐応力緩和特性が低く、500℃以上の高温では使用できないため、500℃以上の高温では、高温強度の高いNi基超合金が使用されているが、タービンケーシングはフェライト鋼で製作されるため、ケーシングとボルトの熱膨張率が異なり、設計が複雑かつ困難である。そこで、この出願の発明によって、高温で使用可能なフェライト系高温ボルト材を実用化することにより、熱膨張率の違いを考慮する必要がなくなり、蒸気タービンの設計を容易にするとともに、構造を簡素化することが可能となる。

【0015】

しかも、フェライト鋼であることによって、従来の高温ボルト材であるNi基超合金の1/10以下のコストとしてこの出願の発明の高温ボルト材が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施形態について説明する。

【0017】

この出願の発明の高温ボルト材は、化学組成において8重量%以上のCr（クロム）を含有し、その組織として、焼戻しマルテンサイト組織を有するフェライト鋼である。このもののより好適な化学組成については、たとえば以下のような各成分の含有割合が考慮される。

【0018】

C：炭化物あるいは炭窒化物を形成し、強度向上のために0.04重量%以上の添加が有効であるが、0.2重量%を超えての添加は、長時間域での強度を低下させる。

【0019】

Si：耐酸化性の確保に重要な元素であって、0.01重量%以上であることが望ましいが、0.9%を超えると靱性を低下させ、クリープ破断強度を低下させることになる。



## 【0020】

Mn: 脱酸剤として機能する元素であって、0.3~1.5重量%とするのが好ましい。

## 【0021】

Cr: 耐酸化性の確保のため、8.0重量%以上の添加が必要であるが、13.5重量%を超えての添加は、デルタフェライト相を生成させ、強度を低下させる。

## 【0022】

Mo: 固溶強化のため、添加は有効であるが、2.0重量%を超えての添加は脆化を促進する。

## 【0023】

W: 固溶強化のため、添加は有効であるが、4.0重量%を超えての添加は脆化を促進する。

## 【0024】

V: 炭窒化物を形成し、強度向上のために0.02重量%以上の添加が有効であるが、未固溶析出物が増加するため、0.35重量%を超えての添加は、強度向上に有効ではない。

## 【0025】

Nb: 炭窒化物を形成し、強度向上のために0.01重量%以上の添加が有効であるが、未固溶析出物が増加するため、0.2重量%を超えての添加は、強度向上に有効ではない。

## 【0026】

Co: デルタフェライト相の生成を抑制するため、高強度確保に有効であるが、長時間強度を低下させるため、4.0重量%を超えての添加は有効ではない。

## 【0027】

Ni: デルタフェライト相の生成を抑制するため、高強度確保に有効であるが、フェライトとオーステナイトの変態温度を下げるため、3.0重量%を超えての添加は有効ではない。

## 【0028】

Al: 脱酸剤として重要な元素であって、0.01%以下で含有させることが望ましい。

## 【0029】

N: 窒化物あるいは炭窒化物を形成し、強度向上のために0.002重量%以上の添加が有効であるが、0.15重量%を超えての添加は製造上困難である。

## 【0030】

B: 析出物を微細化させ、高温での安定性を向上させるため、0.02重量%程度までの添加は、強度向上に有効である。

## 【0031】

そして、この出願の発明の前記の製造方法においては、次のことが留意される。

## 【0032】

すなわち、焼入れ、あるいは焼ならしの温度は1000℃以上とし、焼戻しは730℃以上の温度とする。焼入れ、あるいは焼ならしにおいては、オーステナイト単相とし、V, Nb等の合金添加元素を母相中に固溶させるために、1000℃以上の温度に保持する必要がある。

## 【0033】

また、焼戻しでは、焼戻しマルテンサイト組織の高温安定性を高めるためには、730℃以上の温度での焼戻し熱処理が必要である。なお、従来のフェライト系高温ボルト材の一般的な焼戻し温度は700℃以下（前記非特許文献3）であり、組織の高温安定性を重視する火力発電ボイラー用の高Crフェライト耐熱鋼の一般的な焼戻し温度は730℃以上と規定されている（発電用火力設備規格、日本機械学会、（2002）.）。

## 【0034】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

【実施例】

【0035】

表1に示す化学組成を有する供試材を作成した。供試材について、表2に示す条件の熱処理を行った。比較材の焼戻し温度は640℃であるのに対して、本発明鋼の焼戻し温度は800℃であり、比較材よりも高温で焼戻し熱処理を行っていることが本発明高温ボルト材の特長である。図1は本発明鋼の組織を示した顕微鏡写真である。マルテンサイト相の粒径は約50μmである。

【0036】

【表1】

供試材	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W
本発明鋼	0.077	0.29	0.50	0.002	0.002	-	9.28	-	3.13
比較材	0.21	0.44	0.62	0.023	0.004	0.85	11.46	0.97	0.94

供試材	Co	V	Nb	Ti	Sn	Al	N	B	Fe
本発明鋼	3.03	0.20	0.045	-	-	0.002	0.0024	0.0130	残部
比較材	0.10	0.28	-	0.090	0.027	0.033	0.0239	-	残部

【0037】

【表2】

供試材	熱処理条件	
	焼入れ/焼ならし	焼戻し
本発明鋼	1080℃/60min → 空冷	800℃/60min → 空冷
比較材	1050℃/25min → 油冷	640℃/60min → 空冷

供試材の650℃における応力緩和挙動を図2に示した。試験開始直後は、本発明鋼の残留応力は比較材に比べて小さい。しかし、保持時間が約100時間を超えると、本発明鋼では残留応力の低下の程度が減少し、約40MPaのほぼ一定値を示す。これに対して比較材では、試験開始直後から数十時間までは、本発明鋼よりも高い残留応力を示すが、保持時間が100時間を超えても残留応力は大きく低下する。そのため、保持時間が100時間以上の長時間域では、比較材よりも本発明鋼の方が残留応力は高く、本発明鋼の方が耐応力緩和特性に優れていることがわかる。このように、100時間以上の長時間域において耐応力緩和特性に優れていることが、本発明鋼の高温ボルト材の大きな特徴である。

【産業上の利用可能性】

【0038】

この出願の発明の高温ボルト材によって、安価で、しかも高温特性に優れたフェライト系ボルト材が提供される。

【0039】

実際、フェライト鋼の価格はNi基超合金の10分の1以下である。しかも、たとえばフェライト鋼を高温ボルト材に採用することで、タービンの設計が容易になり、構造も簡素化する。発電のエネルギー効率向上の観点から、蒸気温度は年々上昇する傾向にあり、高温で使用可能なボルト材の需要は高い。したがって、高温で使用可能なフェライト系高温ボルト材の必要性は極高く、その経済的効果も多大である。

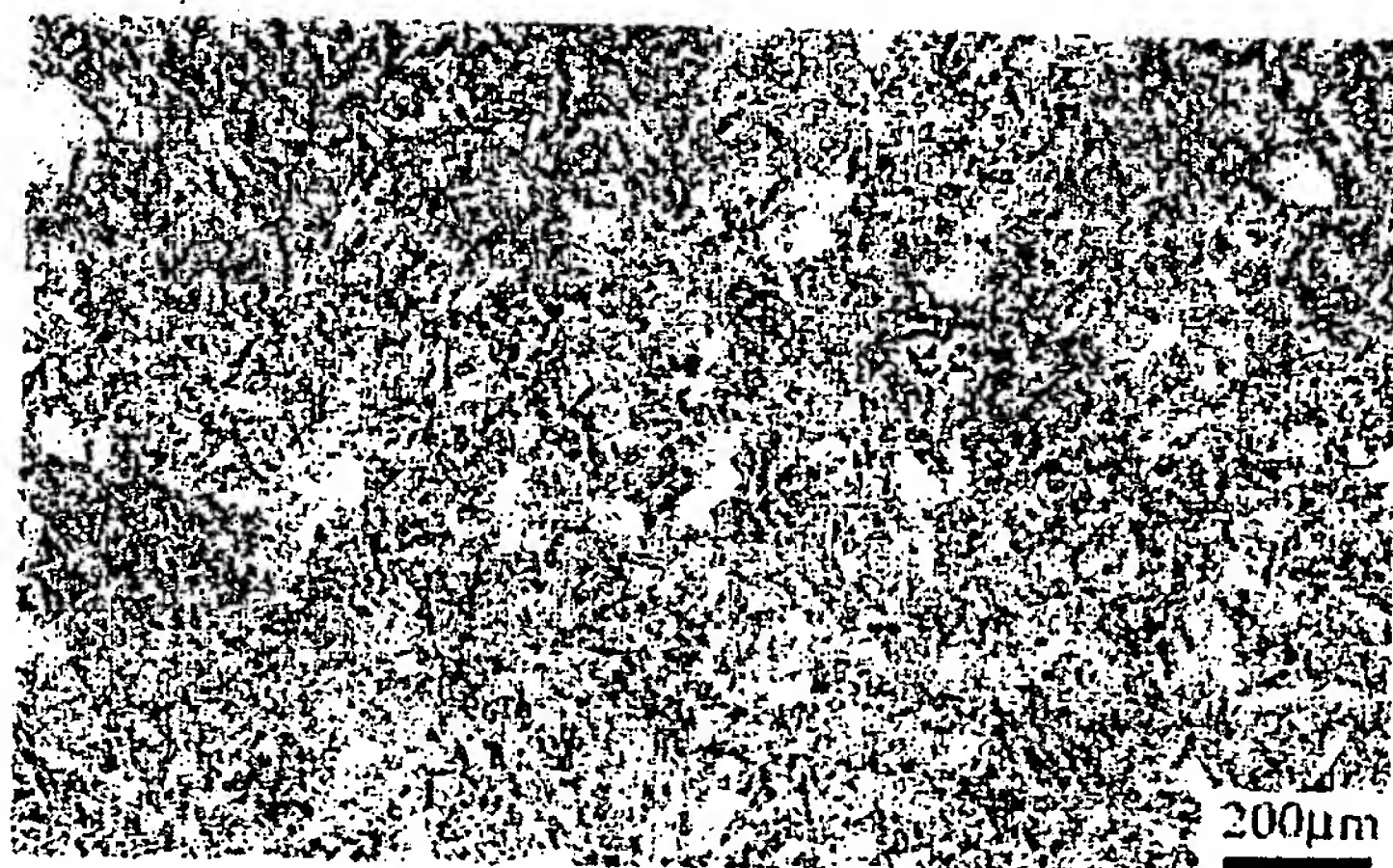
【図面の簡単な説明】

【0040】

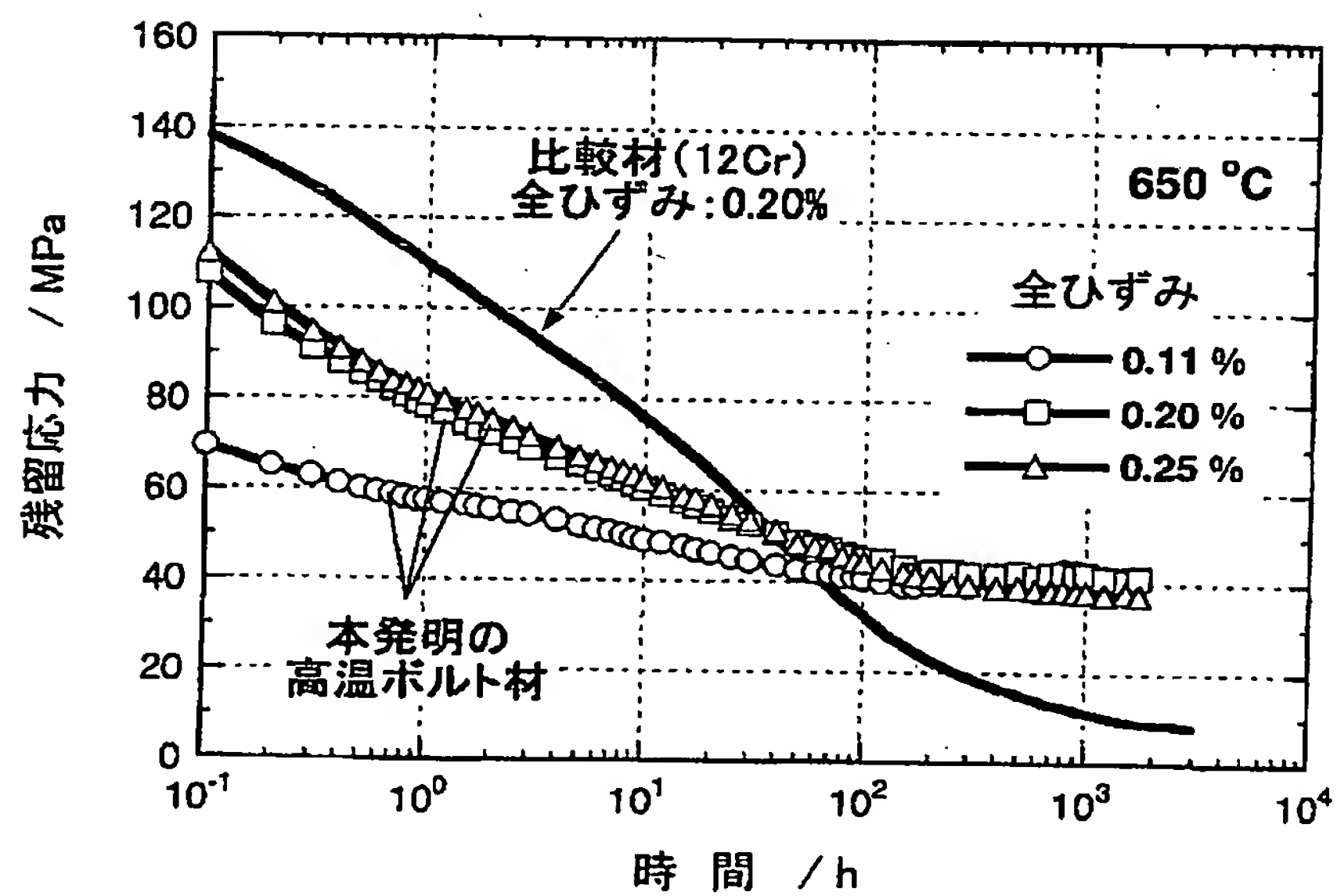
【図1】 本発明鋼の組織を例示した顕微鏡写真である。

【図2】 発明の高温ボルト材と比較材との応力緩和特性を例示した図である。

【書類名】 図面  
【図1】



【図2】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】500℃以上の高温域においても使用することができる、耐応力緩和特性に優れたフェライト鋼高温ボルト材とその製造方法を提供する。

【解決手段】Crを8重量%以上含有し、焼戻しマルテンサイト組織を有するフェライト鋼であって、500℃を超える高温域において使用可能である高温ボルト材を、1000℃以上での焼入れ、または焼ならし、そして730℃以上での焼戻しの熱処理により製造する。

【選択図】図2

特願 2003-306103

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏名

独立行政法人物質・材料研究機構